

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-069455

(43)Date of publication of application : 09.06.1977

---

(51)Int.Cl.

C08L 7/00  
C08L 9/00  
C08K 5/36  
// (C08L 7/00  
C08L 9/00 )

---

(21)Application number : 50-145119

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 08.12.1975

(72)Inventor : SUGAWARA TOSHIO

---

(54) VULCANIZABLE RUBBER COMPOSITIONS WITH IMPROVED BLOOM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve bloom of a rubber composition consisting of a polymeric sulfur as a vulcanizing agent by forming a part of the sulfur into micro-capsules with a thermoplastic resin.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



4,000  
(Y 4,000)

## 特 許 願 (B)

昭和 52 年 12 月 8 日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

### 1. 発明の名称

ブルーームの改善された加硫可能なゴム組成物

### 2. 発明者

アヤカワシムノミヤ  
東京都秋川市二宮 1563-36  
スガ フラ トシ オ  
菅 原 利 雄

### 3. 特許出願人

東京都中央区京橋 1 丁目 1 番地ノ 1  
(527) プリヂェストンタイヤ株式会社  
代表者 柴 本 重 雄

### 4. 代理人

居 所 〒100 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号  
霞山ビルディング 7 階 電話 (581) 2241 番 (代表)  
(5925) 氏 名 井 理 士 杉 村 暁 秀  
(ほか 1 名)

## ①9 日本国特許庁 公開特許公報

①特開昭 52 - 69455

④公開日 昭 52. (1977) 6.9

②特願昭 50 - 14511 P

②出願日 昭 50. (1975) 12.8

審査請求 未請求 (全 3 頁)

庁内整理番号 6746 48

6746 48

7438 48

7202 48

⑤2日本分類

2H11B0  
2H11A271.31  
2H11A210.1  
2H11B31

⑤1 Int. Cl<sup>2</sup>

C08L 7/00  
C08L 9/00  
C08K 4/3611  
C08L 7/00  
C08L 9/00

識別  
記号

CAF

## 明 細 書

1. 発明の名称 ブルームの改善された加硫可能  
なゴム組成物

### 2 特許請求の範囲

天然ゴム若しくは合成ゴム 100 重量部に対して、加硫剤として不溶性硫黄を 80 重量% 以上含む数平均分子量 10 万～30 万の重合タイプの硫黄を 3～7 重量部配合してなるゴム組成物において、該硫黄の 80 重量% 以上を熱変形温度が 100～250℃、圧縮強度が 10<sup>8</sup>～10<sup>9</sup> ダイン/cm<sup>2</sup> の熱可塑性樹脂にて、マイクロカプセル化することを特徴とするブルームの改善された加硫可能なゴム組成物。

### 3 発明の詳細な説明

本発明はブルームの改善された、加硫可能なゴム組成物に関する。

一般にゴム工場においては未加硫ゴムをシート状にして放置するが、ゴムの成型加工において放置する間に表面がブルームし、ゴムの成型加工性が著しく劣化することが知られている。

特にロール等の機械トラブルによりゴムの熱履歴

歴が多くなつた場合ブルームを生じ、それに伴うスコッチ現象のためゴムの加工作業性に影響を与えることも問題となつていた。したがって、ブルームを改善することがゴム組成物にとつて必要不可欠な条件として強く要求されるようになってきた。

このような背景において、従来例えば特開昭 44 - 25042 号公報に記載されているように加硫剤としての硫黄をマイクロカプセル化することによつて対処してきたが、ブルームの改善には充分でなく、特にゴムの混合押出し時の熱的機械刺激でカプセルが破壊してしまい、今だ改善の余地が多く残されていた。

本発明はこれらの欠点を除去することを目的とし、天然ゴム若しくは合成ゴム 100 重量部に対し、加硫剤として不溶性硫黄を 80 重量% 以上含む数平均分子量 10 万～30 万の重合タイプ硫黄を 3～7 重量部配合してなるゴム組成物において、該硫黄の 80 重量% 以上を熱変形温度が 100～250℃、圧縮強度が 10<sup>8</sup>～10<sup>9</sup> ダイン/cm<sup>2</sup> 以上の熱可塑性樹脂に

て、マイクロカプセル化することを特徴とするブルームの改善された加硫可能なゴム組成物を提供するものである。

本発明に用いられる加硫剤としての硫黄は二硫化炭素に不溶な成分を80重量%以上含む数平均分子量が10万～30万の重合タイプの硫黄であり、不溶成分が80重量%以下の場合には充分な所定の効果が得られない。これは不溶成分の割合が増加すると、すなわち重合度が増加し、分子量が増加するにしたがい、硫黄がゴム表面に溶出してくる原因である拡散速度が小さくなるためである。数平均分子量が10万以下の重合度の低い硫黄ではゴム中での拡散速度が大となりゴム表面に溶出しブルームを生じ易くなるので好ましくない。

また配合に用いられる重合タイプの硫黄について室温におけるゴムへの溶解度を越えるものをマイクロカプセル化することが必要であり、少なくとも80重量%以上がマイクロカプセル化されることが好ましく、これ以下の場合にはブルームを改善する点で充分な所定の効果が得られない。

以下本発明を実施例につき具体的に説明する。

#### 実施例 1

天然ゴム及び天然ゴムと合成ゴムとのブレンドゴム（NR：IR＝80：20）に通常の配合剤および加硫剤として、第1表に記載した硫黄のマイクロカプセル化加硫剤を配合した。得られた組成物を10インチロールにより20分間、温度90℃で機械的刺激を与えた後、1mmの厚さのシート状にして室温で放置し、ブルーム度を指紋により評価した結果を第1表に示した。ブルーム指紋はブルームが皆無の状態を0、全面ブルームの状態を10として、その間をブルーム発生面積を肉眼で評価した（評価法A）。

つぎに上記と同様に配合したゴム組成物をラベンダー社の混練り機で110℃で10分間熱的刺激を与えて、以下評価法Aと同様のブルーム指紋評価を行ない、結果を同様に第1表に示した（評価法B）。

上記2つの評価法は実際のゴム加工において考えられる熱的機械刺激に相当するものである。

重合タイプの硫黄をマイクロカプセル化するための壁材としての熱可塑性樹脂は、ゴムの加工温度に関連して熱変形温度が100～250℃の範囲であり、ゴムの混合押出し時の高い剪断力に耐えるために $10^8 \sim 10^9$ ダイン/cm<sup>2</sup>の圧縮強度を有することが必要であり、ゴムの混合押出し時に熱的機械刺激によりカプセルが破壊されず、所定の加硫温度で壁材が破壊され芯硫黄が溶出して加硫に関与し、一方壁材が加硫ゴム中に混合してもタイヤ物性に影響を与えないことが要求され、好ましい例としては、ポリエチレン系樹脂若しくはポリビニルアルコール系樹脂等があげられる。

本発明のゴム組成物はブルームが著しく改善されるため、従来のゴム組成物と比べ、機械トラップによるゴムの熱履歴、未加硫状態における放置によつてゴムの加工性あるいは成形加工性等の作業性が悪化するのを防止することができる。またゴム工業の海外進出にともない予め国内でゴム組成物を混練りした後、海外工場へ送付することも可能となる等の利点がある。

第1表より、芯の硫黄として重合タイプの硫黄、それも不溶性の硫黄を80重量%以上含む重合タイプの硫黄を用い、該硫黄の80重量%以上をマイクロカプセル化することにより、ブルーム安定性が改善され、ゴム加工性に優れたゴム組成物が得られることが明らかである。

#### 実施例 2

実施例1と同一の組成を有し得られた組成物から所定の大きさの試験片を調製した。ムーニー粘度計により、xML<sub>1+4</sub>（130℃）の条件でムーニー・スコッチ時間（MST）を測定し、通常の無機性硫黄を配合した場合のMSTを100としMST指数として評価し、結果を第1表に示した。

この結果から明らかなように、芯硫黄として不溶性硫黄を80重量%以上含む重合タイプの硫黄を用い、該硫黄の80重量%以上をマイクロカプセル化すれば、実施例1のブルームの改善と共にスコッチ安定性についても改善されたゴム組成物が得られる。

第 1 表

内 容	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
天然ゴム	比較例	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
配合	100	"	"	"	"	"	"	"	"	100	"	"
合成ゴム (TR = 80)	50	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
HAFカーボンブラック	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
ステアリン酸	10	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
亜鉛華	1.0	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
アミン系老化防止剤	0.5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
チアゾール系促進剤	5	4	3	5	4	3	5	4	3	5	4	3
硫黄 I 系 1	5	4	3	5	4	3	5	4	3	5	4	3
重合タイプ硫黄 I 系 2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
重合タイプ硫黄 I 系 3	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
カブセル化硫黄 I 系 4	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
カブセル化硫黄 I 系 5	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
カブセル化硫黄 I 系 6	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
スコアチ指数	100	104	106	98	109	114	95	117	126	109	118	128
ブルーム指数	5.0	1.5	2.5	4.0	2.5	1.5	3.0	0.5	0	2.5	0.5	0
評価法 A	8.0	5.0	4.5	7.5	4.0	2.5	5.5	1.0	1.0	4.0	1.5	0.5
放置時間 20hr	10	6.5	5.0	8.0	4.5	3.5	6.0	2.5	1.0	4.5	2.0	1.0
60hr	10	7.0	6.0	9.0	5.0	4.0	7.5	3.0	1.5	5.0	2.5	1.0
100hr	10	8.0	7.0	10.0	6.0	5.0	8.5	4.0	2.0	6.0	3.0	1.0
160hr	10	9.0	8.0	11.0	7.0	6.0	9.5	5.0	3.0	7.0	4.0	1.0
評価法 B	8.0	1.0	1.0	7.5	3.0	0.5	2.5	0.5	0	2.0	0	0
放置時間 20hr	9.0	3.5	3.0	8.0	3.5	1.0	4.0	1.0	0	3.5	1.0	0
60hr	10	4.5	3.5	8.0	4.0	2.5	4.5	2.5	0.5	4.0	1.5	0.5
100hr	10	5.0	4.0	9.0	4.5	3.0	5.0	3.0	1.0	4.5	2.0	0.5
160hr	10	6.0	5.0	10.0	5.5	4.0	6.0	4.0	1.0	5.0	2.5	0.5

- \* 1 硫黄 I (分子量 256), 無機性硫黄 S8  
 \* 2 重合タイプ硫黄 I (分子量 10 万以下), 二硫化炭素に不溶な成分を 60~80 重量%含む  
 \* 3 重合タイプ硫黄 II (分子量 10 万~30 万), 二硫化炭素に不溶な成分を 80 重量%以上含む  
 \* 4 カブセル化硫黄 I, 硫黄 I をポリビニルアルコールにてマイクロカプセル化  
 \* 5 カブセル化硫黄 II, 重合タイプ硫黄 I をポリビニルアルコールにてマイクロカプセル化  
 \* 6 カブセル化硫黄 III, 重合タイプ硫黄 II をポリビニルアルコールにてマイクロカプセル化

以上の如く、本発明のゴム組成物はブルームに対し著しく安定した組成物であり且つ良好なスコア安定性を兼備するものであるから、ゴム工業での実際の作業において、ゴム材料としての長期間の貯蔵に耐えブルームを生ずることがなく且つ機械のトラブルによる熱履歴の影響が少なく、最終的に歩留まりの良い一定品質の加硫ゴム製品を得ることができる利点を有する。

## 5. 添附書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通  
 (2) 願 書 1 通  
 (3) 願 書 副 本 1 通  
 (4) 委 任 状 1 通

## 6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

特 許 出 願 人 プリデストンタイヤ株式会社

代 理 人 弁 理 士 杉 村 興 作

同 弁 理 士 杉 村 興 作

(2) 代 理 人

居 所 〒100 東京都千代田区豊が岡 3 丁目 2 番 4 号  
 霞山ビルディング 7 階 電話 (581) 2241 番 (代表)

(7205) 氏 名 弁 理 士 杉 村 興 作